

51

Int. Cl. 2:

C 09 B 3/18

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 27 27 484 A 1

11

# Offenlegungsschrift 27 27 484

21

Aktenzeichen:

P 27 27 484.6

22

Anmeldetag:

18. 6. 77

23

Offenlegungstag:

11. 1. 79

24

Unionspriorität:

25 26 27

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung eines roten Pigments aus  
Perylen-3.4.9.10-tetracarbonsäure-N,N'-bis-methylimid

71

Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen

72

Erfinder:

Hoch, Helmut, Dipl.-Chem. Dr.; Hiller, Heinrich, Dipl.-Chem. Dr.;  
6706 Wachenheim

BEST AVAILABLE COPY

DE 27 27 484 A 1

Unser Zeichen: O.Z. 32 645 Noe/ML

6700 Ludwigshafen, den 15.06.1977

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines roten Pigments aus Perylen-3.4.9.10-tetracarbonsäure-N,N'-bis-methylimid, das durch Methylierung des entsprechenden Diimids oder durch Alkalihydroxidschmelze von Naphthalsäure-N-methylimid erhalten wird, durch Verküpen des N,N'-Bis-methylimids mit Alkalidithionit in Gegenwart von Alkalihydroxid in der Wärme und Oxidation der Leukoverbindung, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verküpfung bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 100°C vornimmt, nach der Verküpfung und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur die Leukoverbindung isoliert, die Leukoverbindung mit blinder Küpe extrahiert bis die Flüssigkeit praktisch farblos und klar ist und die erhaltene Leukoverbindung dann oxidiert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Leukoverbindung in Gegenwart eines oder mehrerer Dispergiermittel in alkalischer Dithionitlösung bei Temperaturen zwischen 20 und 100°C suspendiert und dann die Leukoverbindung mit Luft, Wasserstoffperoxid oder 3-Nitrobenzolsulfonsäure bei Temperaturen zwischen 60 und 80°C oxidiert.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Leukoverbindung in wäßriger Suspension in Gegenwart von 0,2 bis 8 Gew.% eines oder mehrerer Dispergiermittel (bezogen auf die Leukoverbindung) mit Mahlkörpern in Gegenwart von Oxidationsmitteln bei Temperaturen zwischen 20 und 100°C mahlt.

Verfahren zur Herstellung eines roten Pigments aus Perylen-3.4.9.10-tetracarbonsäure-N,N'-bis-methylimid

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines roten Pigments aus Perylen-3.4.9.10-tetracarbonsäure-N,N'-bis-methylimid, das durch Methylierung des entsprechenden Diimids oder durch Alkalihydroxidschmelze von Naphthalsäure-N-methylimid erhalten wird.

Perylen-3.4.9.10-tetracarbonsäure-N,N'-bis-methylimid (I) ist bereits lange bekannt. Das Bismethylimid (I) kann  $\alpha$ ) durch Umsetzen von Perylen-3.4.9.10-tetracarbonsäuredianhydrid mit Methylamin (DT-AS 21 53 087; CH-PS 101 763),  $\beta$ ) durch Methylierung von Perylen-3.4.9.10-tetracarbonsäurediimid in Gegenwart von Alkali, z.B. mit Methylchlorid (DT-AS 12 72 270, DT-PS 386 057) oder  $\gamma$ ) durch Alkalihydroxidschmelze von Naphthalsäure-N-methylimid hergestellt werden (DT-PS 276 357).

Je nach dem Herstellungsverfahren erhält man aus den Rohpigmenten Pigmente, die Färbungen in Rot- oder Marrontönen geben.

Nach den Angaben in der DT-AS 21 53 087 (Spalte 1, Zeilen 23/50) erhält man Rotpigmente des Perylen-3.4.9.10-tetracarbonsäure-N,N'-bis-methylimids - im folgenden auch als N,N'-Bismethylimid bezeichnet - nur aus solchem N,N'-Bismethylimid, das durch Umsetzen (Kondensation) von Perylentetracarbonsäure und Methylamin hergestellt worden ist.

Demgegenüber erhält man nach den Verfahren  $\beta$ ) und  $\gamma$ ) stets marronfarbene Produkte, die auch nach Zerkleinerung und Formierung, z.B. nach den in der DT-AS 12 72 270 beschriebenen Verfahren, nur Marronpigmente liefern.

Aus wirtschaftlicher Sicht ist die Herstellung des N,N'-Dimethylimids aus Perylentetracarbonsäuredianhydrid und Methylamin sehr aufwendig, da das Tetracarbonsäuredianhydrid durch Ver-

2727484

seifung des Diimids hergestellt werden muß. Aus dieser Sicht würde die Herstellung des N,N'-Bismethylimids (I) durch Methylierung des bei der Synthese anfallenden Perylentetracarbonsäurediimids große Vorteile bieten, wenn auf diesem Wege ein rotes Pigment erhalten werden könnte.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, einen Weg zu finden, auf dem aus dem durch Methylierung von Perylentetracarbonsäurediimid oder durch Alkalihydroxidschmelze von Naphthalsäure-N-methylimid erhältlichen N,N'-Bismethylimid ein rotes Pigment hergestellt werden kann.

Es wurde nun gefunden, daß man ein rotes Pigment aus Perylen-3.4.9.10-tetracarbonsäure-N,N'-bis-methylimid, das durch Methylierung des entsprechenden Diimids oder durch Alkalihydroxidschmelze von Naphthalsäure-N-methylimid erhalten wird, durch Verküpen des N,N'-Bis-methylimids mit Alkalidithionit in Gegenwart von Alkalihydroxid in der Wärme und Oxidation der Leukoverbindung erhalten kann, wenn man die Verküpfung bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 100°C vornimmt, nach der Verküpfung und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur die Leukoverbindung isoliert, die Leukoverbindung mit blinder Küpe extrahiert bis die Flüssigkeit praktisch farblos und klar ist und die erhaltene Leukoverbindung dann oxidiert.

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Rotpigment, bzw. die daraus nach bekannten Finishverfahren hergestellten weiteren Pigmentformen geben transparente Färbungen mit ausgezeichneten Echtheitseigenschaften.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen so durchgeführt, daß man das durch Methylierung von Perylentetracarbonsäurediimid oder durch Alkalihydroxidschmelze von Naphthalsäure-N-methylimid erhältliche N,N'-Bismethylimid in wässrig-alkalischem Medium bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 100°C, vorzugsweise zwischen 30 und 70°C suspendiert und dann

das N,N'-Bismethylimid durch Zugabe von Natriumdithionit verküpt. Dabei geht das N,N'-Bismethylimid in die Leukoverbindung über, die ausfällt. Die Leukoverbindung wird nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur bis 30°C durch Filtrieren isoliert. Das Filtergut wird dann entweder in blinder Küpe suspendiert, filtriert und mit blinder Küpe gewaschen oder direkt mit blinder Küpe auf dem Filter gewaschen bis das Filtrat praktisch farblos abläuft und eine Probe durchsichtig ist.

Die so gereinigte Leukoverbindung des N,N'-Bismethylimids wird dann in bekannter Weise zum Perylentetracarbonsäure-N,N'-bismethylimid oxidiert.

Das Ausgangsprodukt wird vorteilhafterweise in Form des bei der Herstellung anfallenden wäßrigen Preßkuchens verwendet.

Die Verküpfung erfolgt in der Regel in der 20- bis 60-fachen Menge an Wasser, bezogen auf das Diimid. Die Menge an Alkalihydroxid, das vorzugsweise in Form von Natronlauge angewendet liegt, hängt von der Menge an Natriumdithionit ab. Im allgemeinen beträgt die Menge an 50 gew.-%-iger Natronlauge das 1,0- bis 4-fache bezogen auf Natriumdithionit. Die benötigte Menge an Natriumdithionit liegt - bezogen auf das N,N'-Bismethylimid - bei der 0,5- bis 1,5-fachen Gewichtsmenge.

Die Verküpfung erfolgt vorteilhafterweise bei Temperaturen zwischen 30 und 70°C, insbesondere zwischen 35 und 50°C. Unter den genannten Bedingungen ist der Vorgang nach 0,5 bis 2 Stunden beendet. Die Suspension wird dann auf Raumtemperatur bis 30°C abgekühlt und die Leukoverbindung abfiltriert. Das Filtergut wird dann mit blinder Küpe extrahiert. Die Extraktion kann so erfolgen, daß man die isolierte Leukoverbindung entweder in der 15- bis 30-fachen Menge "blinder Küpe" suspendiert, filtriert und mit wenig "blinder Küpe" nachwäscht oder mit der genannten Menge an "blinder Küpe" direkt auf dem Filter wäscht.

Als "blinde Küpe" wird eine Lösung von 20 Gewichtsteilen 50 gew.-%iger Natronlauge und 10 Gewichtsteilen Natriumdisulfid in 1000 Gewichtsteilen Wasser verwendet. Durch das Suspendieren in der blinden Küpe oder das Waschen mit blinder Küpe werden Verunreinigungen extrahiert und entfernt.

Die Oxidation der Leukoverbindung des N,N'-Bismethylimids kann nach verschiedenen Methoden erfolgen; dabei kann gleichzeitig auch eine Formierung zu Pigmentformen erfolgen.

Man kann z.B. die Leukoverbindung gegebenenfalls nach Zugabe eines Dispergiermittels in Wasser anteigen und mit einem Oxidationsmittel zum N,N'-Bismethylimid reoxidieren.

Als Oxidationsmittel kommen z.B. Luftsauerstoff, oxidierend wirkende Salze wie Nitrate, Chlorate, oxidierend wirkende verdünnte Säuren wie verdünnte Salpetersäure, Nitroverbindungen wie 3-Nitrobenzolsulfonsäure sowie Wasserstoffperoxid und dessen Addukte wie Natriumperborat u.a. in Betracht.

Je nach der Oxidationsgeschwindigkeit erhält man das N,N'-Bismethylimid in einer feinen oder einer groben kristallinen Form. Erstere ist bereits für Pigmentzwecke geeignet. Vorteilhafterweise wird man jedoch das erhaltene N,N'-Bismethylimid noch in sehr feinteilige und damit farbstärkere Pigmentformen überführen.

So erhält man durch Auflösen des getrockneten reoxidierten N,N'-Bismethylimids in mindestens 90 gew.-%iger Schwefelsäure und Austragen der Lösung in Wasser, das ein oder mehrere Dispergiermittel enthält, ein feinteiliges Rotpigment.

Eine weitere Möglichkeit zur Formierung besteht z.B. darin, das getrocknete und zerkleinerte reoxidierte N,N'-Bismethylimid in 75 bis 85 gew.-%iger Schwefelsäure bei Temperaturen zwischen 25 und 60°C zu quellen und dann die schwefelsaure Suspension in

Wasser, das gegebenenfalls ein oder mehrere Dispergiermittel enthält, auszutragen und das Pigment zu isolieren.

Das getrocknete, reoxidierte N,N'-Bismethylimid kann auch durch Mahlen mit Salz in eine Pigmentform überführt werden.

Ein fein verteiltes Rotpigment kann erhalten werden, wenn der wäßrige Preßkuchen des reoxidierten N,N'-Bismethylimids im Gemisch mit Dispergiermitteln hohen Scherkräften unterworfen wird, z.B. in Knetern. In letzterem Fall erhält man Zubereitungen, die je nach den angewendeten Dispergiermittel, in Wasser oder in hydrophoben organischen Flüssigkeiten leicht dispergierbar sind.

Man erhält bei der Oxidation der Leukoverbindung direkt ein stark lasierendes Rotpigment, wenn man die Leukoverbindung in wäßriger Suspension in Gegenwart von 0,2 bis 8 Gew.% eines oder mehrerer Dispergiermittel (bezogen auf die Leukoverbindung) mit Mahlkörpern in Gegenwart von Oxidationsmitteln mahlt. Die Temperatur liegt bei dem Mahlen zwischen 20 und 100°C, vorzugsweise zwischen 60 und 80°C.

Die Oxidation erfolgt während des Mahlvorganges durch Einleiten von Luft oder durch Zugeben von Oxidationsmitteln wie Wasserstoffperoxid oder 3-Nitrobenzolsulfonsäure vor und/oder während des Mahlvorganges.

Als Mahlkörper können die üblicherweise verwendeten, wie Glas-, Metall-, Keramik- oder Kunststoffkugeln oder Sand in entsprechenden Mahlgefäßen verwendet werden.

Die Mengen der Mahlkörper liegt in der Regel zwischen der 20- und 40-fachen Gewichtsmenge, bezogen auf die Leukoverbindung.

Ein feinteiliges Rotpigment erhält man bei der Oxidation der Leukoverbindung, wenn man die Leukoverbindung zunächst in

Gegenwart von 0,2 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 8 Gew.% - bezogen auf Leukoverbindung - eines Dispergiermittels in einer alkalischen Lösung von Natriumdithionit suspendiert. Die Suspension soll dabei eine Temperatur zwischen 20 und 100°, vorzugsweise zwischen 40 und 70°C aufweisen. Anschließend wird dann die Leukoverbindung mit Luft, vorzugsweise durch Zugabe von Wasserstoffperoxid oder 3-Nitrobenzolsulfonsäure oxidiert.

Die alkalische Lösung enthält je Gewichtsteil Leukoverbindung 0,6 bis 1,5 Gewichtsteile Natriumdithionit und 1,0 bis 3 Gewichtsteile 50 gew.-%-ige Natronlauge.

Als Dispergiermittel kommen anionische, nichtionische oder vorzugsweise kationische in Betracht.

Als anionische Dispergiermittel sind vor allem die Alkalimetallsalze der höheren Fettsäuren und der Harzsäuren, insbesondere die der Abietinsäure zu nennen.

Geeignete nichtionische Dispergiermittel sind Anlagerungsprodukte von Äthylenoxid an höhere Fettsäuren, an höhere Fettsäureamide, an höhere Fettsäurealkanolamide, an aliphatische Alkohole, aliphatische Mercaptane, Amine, an Alkylphenole, an Kolophonium und Spermölkohole.

Aus der Klasse der nichtionischen Dispergiermittel sind Anlagerungsprodukte von 20 bis 30 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Talgfettalkohol oder solche von 4 bis 7 Mol Äthylenoxid an Ölsäure bevorzugt, da in Gegenwart dieser Mittel Pigmente erhalten werden, die zur Massefärbung von thermoplastischen Kunststoffen und auch zum Einfärben von Einbrennlacken gut geeignet sind.

Da mit kationenaktiven Dispergiermitteln besonders vorteilhafte Pigmentformen direkt bei der Reoxidation der Leukoverbindung erhalten werden, ist diese Art der Oxidation bevorzugt.



Als kationische Dispergiermittel kommen vorzugsweise quaternäre Ammoniumsalze in Betracht, z.B. Tri- $C_1$ - bis  $C_4$ -alkyl-phenylammonium, Tri- $C_1$ - bis  $C_4$ -alkyl-benzylammonium, Di- $C_1$ - bis  $C_4$ -alkyl-dibenzyl-ammonium,  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkyl-tri- $C_1$ - bis  $C_4$ -alkylammonium,  $C_{10}$ - bis  $C_{20}$ -Alkyl- $C_1$ - bis  $C_4$ -alkyl-dibenzylammonium, Tri- $C_1$ - bis  $C_4$ -alkylammoniumpolyglykoläther,  $C_{12}$ - bis  $C_{18}$ -Alkylpyridinium und N- $C_1$ - bis  $C_{18}$ -Alkylimidazolium in Form der Chloride, Hydrogensulfate, Sulfate, Methylsulfate, Benzol- oder Toluolsulfonate.

Als kationenaktive Dispergiermittel sind z.B. als Chloride im einzelnen zu nennen: Trimethyl-phenyl-ammonium-chlorid, Triäthyl-phenylammoniumchlorid, Tripropyl-phenylammoniumchlorid, Dimethyl-dibenzylammoniumchlorid, Diäthyl-dibenzylammoniumchlorid, Dimethyl-phenyl-benzylammoniumchlorid, Trimethyl-benzylammoniumchlorid, Lauryl-trimethylammoniumchlorid, Lauryl-benzyl-dimethylammoniumchlorid, Lauryl-methyl-dibenzylammoniumchlorid, Laurylpyridiniumchlorid, Cetylpyridiniumchlorid, Benzylpyridiniumchlorid. Von den genannten kationenaktiven Dispergiermitteln sind Lauryltrimethylammoniumchlorid, Dimethyl-dibenzylammonium-chlorid, Benzylpyridiniumchlorid, Laurylpyridiniumchlorid bevorzugt, da in Gegenwart dieser Mittel besonders farbstarke lasierende, gelbstichige Pigmente erhalten werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Rotpigmente sind zum Färben von Kunststoffen in der Masse, für die Spinnfärbung und besonders für Lacke und Druckfarben geeignet.

In den genannten Medien erhält man licht-, wetter- und hitze-echte Färbungen, die ausgezeichnete Überlackierbarkeit und Lösungsmittlechtheit aufweisen.

Da die erhaltenen Pigmente lasierende Färbungen geben, sind die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Rotpigmente zur Herstellung von roten Metallic-Lacken besonders geeignet.

Die folgenden Beispiele sollen das Verfahren der Erfindung weiter erläutern. Die im folgenden genannten Teile und Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiel 1

- a) In einem Rührautoklaven werden 54 Teile rohes Perylen-3.4.9.10-tetracarbonsäure-diimid (erhalten durch Alkalischmelze von Naphthalimid) unter Rühren in eine Mischung aus 1000 Teilen Wasser und 125 Teilen Natronlauge (50 %-ig) eingetragen. Nach dem Spülen mit Stickstoff werden 75 Teile Methylchlorid aufgepreßt und das Reaktionsgemisch in drei Stunden auf 100°C aufgeheizt. Man hält 6 Stunden auf dieser Temperatur und kühlt dann ab. Nach dem Entspannen wird die Suspension in einen Verdünner überführt und mit 10 %-iger Schwefelsäure auf pH 6 eingestellt. Das rohe N,N'-Bismethylimid wird filtriert und neutralgewaschen. Man erhält einen rotbraunen Preßkuchen, der entweder als solcher oder nach dem Trocknen weiter verarbeitet wird. Ausbeute: 56 Teile rohes Perylen-3.4.9.10-tetracarbonsäure-N,N'-bismethylimid.
- b) 50 Teile des nach a) erhaltenen rohen Perylen-3.4.9.10-tetracarbonsäure-N,N'-bismethylimids werden in Form des feuchten Preßkuchens in 3000 Teilen Wasser suspendiert und nach Zugabe von 80 Teilen Natronlauge (50 %-ig) und 40 Teilen Natriumdithionit auf 40° aufgeheizt. 1 Stunde wird bei dieser Temperatur gehalten, dann auf Raum-Temperatur abgekühlt und die ausgefallenen Kristalle abgesaugt. Das so erhaltene Filtergut der Leuko-Form des Perylen-3.4.9.10-tetracarbonsäure-N,N'-bis-methylimids wird mit 1000 Teilen "blinder Küpe" (= eine Lösung von 20 Teilen Natronlauge 50 %-ig und 10 Teilen Natriumdithionit in 1000 Teilen Wasser) gewaschen. Der erhaltene feuchte Preßkuchen wird dann in 500 Teilen 10 %-iger Schwefelsäure angeteigt und oxidiert, anschließend filtriert und neu-

tralgewaschen. Nach dem Trocknen erhält man 44 Teile reines Bis-methylimid der Perylen-3.4.9.10-tetracarbonsäure in Form roter Kristalle. Das erhaltene Bismethylimid kann nach der unter c) beschriebenen Verfahrensweise in eine besonders feinteilige Pigmentform überführt werden.

- c) feinteiliges Pigment: 25 Teile des nach b) erhaltenen und getrockneten Bismethylimids werden innerhalb einer Stunde bei 20 bis 25°C in 250 Teile 80 %-ige Schwefelsäure eingetragen. Es wird 15 Stunden bei 20 bis 25°C gerührt und die Suspension durch Eintragen in eine 60°C warme Lösung von 2,5 Teilen eines Anlagerungsproduktes von 5 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Ölsäure und 1 Teil eines Anlagerungsproduktes von 23 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Talgfettalkohol in 750 Teilen Wasser gefällt. Das Pigment wird aus der Suspension durch Filtration isoliert, neutralgewaschen und bei 70°C getrocknet. Man erhält 27 Teile eines roten Pulvers, welches im Einbrenn-Lack sehr leicht verteilbar ist und das rote Färbungen von hervorragenden Echtheiten und guter Transparenz ergibt.

#### Beispiel 2

25 Teile des nach Beispiel 1 b) erhaltenen gereinigten N,N'-Bis-methylimids der Perylen-tetracarbonsäure werden in einer Stunde bei 20 bis 25°C in 250 Teile 80 %-ige Schwefelsäure eingetragen. Man läßt die Quellung 15 Stunden bei 20 bis 25°C rühren und trägt dann die Suspension in eine 60°C warme Lösung von 2 Teilen Lauryl-trimethylammoniumchlorid in 750 Teilen Wasser ein. Die Pigmentsuspension wird filtriert, das Filtergut neutralgewaschen und bei 70°C getrocknet. Man erhält 26 Teile eines roten Pulvers, welches sich in Einbrenn-Lacken sehr leicht verteilen läßt und das rote Färbungen von hervorragenden Echtheiten und guter Transparenz gibt.

## Beispiel 3

25 Teile des nach Beispiel 1 b) erhaltenen Bis-methylimids der Perylentetracarbonsäure werden in einer Stunde bei 20 bis 25°C in 250 Teile 80 %-ige Schwefelsäure eingetragen. Die Quellung wird nach 15 stündigem Rühren bei 20 bis 25°C in 750 Teile Wasser von 60°C eingetragen. Die Pigmentsuspension wird filtriert und neutralgewaschen. Der neutrale Preßkuchen wird in 400 Teilen Wasser von 60°C angerührt, mit einer alkalischen Lösung von 2,5 Teilen Kolophonium-Seife (Natriumsalz) versetzt und 10 Minuten gerührt. Danach wird die Suspension mit 10 %-iger Schwefelsäure auf pH 6 gestellt, filtriert und das Filtergut neutralgewaschen. Man erhält 27 Teile eines roten Pigments, welches sich in Einbrenn-Lacken leicht verteilen läßt und das rote Färbungen von hervorragenden Echtheiten, hoher Farbstärke und guter Transparenz gibt.

## Beispiel 4

50 Teile des nach Beispiel 1 a) erhaltenen rohen Perylen-3.4.9.10-tetracarbonsäure-N,N'-bis-methylimids in Form des feuchten Preßkuchens werden in 3000 Teilen Wasser suspendiert und nach Zugabe von 80 Teilen 50 %-iger Natronlauge und 40 Teilen Natriumdithionit auf 40°C aufgeheizt. Die Suspension wird 1 Stunde bei dieser Temperatur gehalten, auf Raum-Temperatur abgekühlt und die ausgefallenen Kristalle abgesaugt. Der so erhaltene Nutschkuchen der Leuko-Form des Perylen-3.4.9.10-tetracarbonsäure-N,N'-bis-methylimids wird mit 1000 Teilen "blinder Küpe" (= eine Lösung von 20 Teilen 50 %-iger Natronlauge und 10 Teilen Natriumdithionit in 1000 Teilen Wasser) gewaschen. Der feuchte Preßkuchen der Leuko-Form wird dann in einer 60°C warmen Lösung aus 2000 Teilen Wasser, 40 Teilen 50 %-iger Natronlauge, 20 Teilen Natriumdithionit und 2 Teilen Lauryl-trimethylammoniumchlorid suspendiert. Nach 15 Minuten werden bei 60°C 70 Teile 30 %-iges Wasserstoffperoxid zugegeben und die Leukoverbindung oxidiert. Dauer: 30 Minuten. Die Sus-

pension wird filtriert, das Filtergut neutralgewaschen und bei 70°C getrocknet. Ausbeute: 44 Teile eines roten Pigments das in Einbrenn-Lacken leicht verteilbar ist und das Färbungen in roten Tönen mit hervorragenden Echtheiten und guter Transparenz ergibt.

#### Beispiel 5

50 Teile des nach Beispiel 1 a) erhaltenen rohen Perylen-3.4.9.10-tetracarbonsäure-N,N'-bis-methylimids in Form des feuchten Preßkuchens werden in 3000 Teilen Wasser suspendiert und nach Zugabe von 80 Teilen 50 %-iger Natronlauge und 40 Teilen Natriumdithionit auf 40°C aufgeheizt und 1 Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden die ausgefallenen Kristalle abgesaugt. Das Filtergut, das die Leuko-Form des Perylen-3.4.9.10-tetracarbonsäure-bis-methylimids enthält, wird mit 1000 Teilen "blinder Küpe" (= Lösung von 20 Teilen 50 %-iger Natronlauge und 10 Teilen Natriumdithionit in 1000 Teilen Wasser) gewaschen. Der feuchte Filterkuchen der Leuko-Form wird in einer 60°C warmen Lösung von 40 Teilen 50 %-iger Natronlauge, 20 Teilen Natriumdithionit und 3 Teilen eines Kondensationsproduktes der 8-Naphthalinsulfonsäure mit Formaldehyd in 2000 Teilen Wasser suspendiert. Nach 15 Minuten werden bei 60°C 70 Teile 30 %-iges Wasserstoffperoxid zugegeben und die Leukoverbindung oxidiert. Die Suspension wird filtriert, der Filterkuchen neutralgewaschen und bei 70°C getrocknet. Ausbeute: 45 Teile eines roten Pigments, welches sich in Einbrennlacken leicht verteilen läßt und rote Färbungen von hervorragenden Echtheiten und guter Transparenz gibt.

#### Beispiel 6

50 Teile des nach Beispiel 1 a) erhaltenen rohen Perylen-3.4.9.10-tetracarbonsäure-N,N'-bis-methylimids in Form des feuchten Preßkuchens werden in 3000 Teilen Wasser suspendiert

2727484

und nach Zugabe von 80 Teilen 50 %-iger Natronlauge und 40 Teilen Natriumdithionit auf 40° aufgeheizt und 1 Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden die ausgefallenen Kristalle abgesaugt. Das Filtergut, das die Leuko-Form des Perylen-3.4.9.10-tetracarbonsäure-bis-methylimids enthält, wird mit 1000 Teilen "blinder Küpe" (= Lösung aus 20 Teilen 50 %-iger Natronlauge und 10 Teilen Natriumdithionit in 1000 Teilen Wasser) gewaschen.

Der feuchte Filterkuchen der Leuko-Form wird durch Zugabe von Wasser zu einem Teig mit einem Trockengehalt von 15 % eingestellt. Der erhaltene wäßrige Teig (= 295 Teile) wird mit einer alkalischen Lösung, die 3,8 Teile Kolophonium-Seife in Form des Natriumsalzes enthält, versetzt und nach Zugabe von 850 Teilen Glasperlen (Durchmesser 0,8 bis 1 mm) mittels eines hochtourigen Rührers 4 Stunden lang gerührt. Die Temperatur steigt dabei in 2 Stunden auf 60°C. Dann gibt man innerhalb von 30 Minuten 50 Teile 30 %-iges Wasserstoffperoxid unter Rühren zu und rührt noch 1,5 Stunden nach. Die Temperatur beträgt jetzt 75°C.

Anschließend wird von den Perlen abgesiebt. Die Glasperlen werden zur Entfernung von anhaftendem Farbstoff nochmals in 500 Teilen Wasser suspendiert und abgetrennt.

Die wäßrige Suspension des Farbstoffs wird mit 10 %-iger Schwefelsäure auf pH 5 angesäuert und der Farbstoff durch Filtration isoliert und neutralgewaschen.

Man erhält 46 Teile eines roten Pigments, welches sich in Einbrennlacken sehr leicht verteilen läßt und das lasierende rote Färbungen von hervorragenden Echtheiten gibt. Das auf diese Weise hergestellte Pigment ist aufgrund seiner hohen Lasur besonders für Metall-Effekt-Lackierungen geeignet.

## Beispiel 7

50 Teile des nach Beispiel 1 a) erhaltenen rohen Perylen-3.4.9.10-tetracarbonsäure-N,N'-bis-methylimids in Form des feuchten Preßkuchens werden in 3000 Teilen Wasser suspendiert und nach Zugabe von 80 Teilen 50 %-iger Natronlauge und 40 Teilen Natriumdithionit auf 40°C aufgeheizt und 1 Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden die ausgefallenen Kristalle abgesaugt. Das Filtergut, das die Leuko-Form des Perylen-3.4.9.10-tetracarbonsäure-N,N'-bis-methylimids enthält, wird mit 1000 Teilen "blinder Küpe" (= Lösung von 20 Teilen 50 %-iger Natronlauge und 10 Teilen Natriumdithionit in 1000 Teilen Wasser) gewaschen. Der feuchte Filterkuchen der Leuko-Form wird in einer 60°C warmen Lösung von 40 Teilen 50 %-iger Natronlauge, 20 Teilen Natriumdithionit und 3 Teilen Dodecylbenzolsulfonsäure (Natriumsalz) in 2000 Teilen Wasser suspendiert. Nach 15 Minuten werden bei 60°C 80 Teile 3-nitrobenzolsulfonsaures Natrium zugegeben und die Leukoverbindung oxidiert. Die Suspension wird filtriert, der Filterkuchen neutralgewaschen und bei 70°C getrocknet. Ausbeute: 45 Teile eines roten Pigments, welches in Einbrennlacken leicht verteilbar ist und rote Färbungen mit hervorragenden Echtheiten liefert.

BASF Aktiengesellschaft

809882/0038

ORIGINAL INSPECTED

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**